

· 专论与综述 ·

环境水样中硫化物的分析方法研究进展

唐杰, 黄德乾, 徐博磊, 罗鉴, 冯桂英, 毕树平*
(南京大学化学化工学院, 江苏南京 210093)

摘要 硫化物是水质检测的一个重要参数, 因其对水生生物和人体具有很高的毒性而备受关注。综述了近 5 a 来环境水样中硫化物的分析方法研究进展, 包括光谱法 (分光光度法、荧光法、电致化学发光法、电感耦合等离子体-原子发射光谱、原子吸收法、流动注射法)、色谱法, 以及电化学法 (阴极溶出伏安法、阳极溶出伏安法、电催化氧化法、生物传感器法) 指出发展高灵敏、高选择性的检测技术对于实现环境中硫化物的现场实时检测具有重要的意义。

关键词 硫化物; 水质分析; 环境

中图分类号: O613.51; X832 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2011)04-0012-06

Research Progress on Analytical Methods for Sulfide Detection in Environmental Water Samples

TANG Jie, HUANG De-qian, XU Bo-lei, LUO Jian, FENG Gui-ying, BI Shu-ping*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

Abstract: Sulfide is an important parameter to be monitored in water quality. It is always given to attention due to its high toxicity for aquatic organisms and human beings. The progress on analytical methods for sulfide in environmental water samples in latest five years was reviewed including spectrometry (spectrophotometry, fluorescence method, electrical induced chemiluminescence method, inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry, and atomic absorption method, flow injection method), chromatography, and electrochemical method (cathode dissolution voltammetry, anodic dissolution voltammetry, electricity catalytic oxidation, biological sensors method). This review gives some referential values for developing more sensitive analytical methods for sulfide determination in environmental water samples.

Key words: Sulfide; Water quality analysis; Environment

硫化物通常存在于天然水和污水中, 对水生生物和人体具有很高的毒性, 是水污染评价的一项重要指标^[1]。硫化物的毒性主要表现为其能释放出 H₂S, H₂S 是一种无色、易溶于水且具有臭鸡蛋气味的气体, 具有腐蚀性、可燃性和致死性^[2-3], 低浓度时可引起身体不适, 高浓度时会导致神志不清、暂时大脑损害甚至窒息死亡^[4]。即使暴露在美国职业安全与健康国立研究所 (NIOSH) 限制的 14 mg/m³ 水平下, 也会刺激眼睛。吸入 700 mg/m³, 半小时内就可导致死亡, 吸入 1 400 mg/m³, 会立即引起昏厥, 并导致几分钟内死亡^[2]。在缺氧水体中, 硫化物可与重金属离子形成各种络合物和沉淀化合物, 从而控制重金属离子的生物有效性。硫化

物主要来源于石化废水、沼气生产厂及一些工业过程, 如染料和去垢剂、纸浆和造纸厂等^[5]。在自然界中硫化物主要由有机质的分解和硫酸盐还原菌的活动而产生, 也是天然气、硫矿床、火山气体和硫磺矿的组成部分^[6]。水中硫化物含量一般指在溶液中保持平衡的 H₂S、HS⁻ 和 S²⁻ 3 种形态浓度之和^[7]。硫化物在天然水体中的质量浓度很低, 仅

收稿日期: 2010-09-05; 修订日期: 2011-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20975049); 南京大学博士后基金资助项目 (0205003069)

作者简介: 唐杰 (1985-), 男, 四川绵阳人, 硕士, 主要从事环境分析化学方面的研究。

* 责任作者: 毕树平, 教授, bisp@nju.edu.cn

为几 $\mu\text{g/L}$ ^[1], 孔隙水中则更低。污水基质复杂, 检测容易受到干扰。因此, 发展快速、灵敏的应用于环境水样中硫化物的检测方法非常重要。今从光谱法、色谱法和电化学法 3 个方面展开综述^[7-38]。

1 摇光谱法

1.1 摇分光光度法

分光光度法是比较经典的硫化物测定方法之一, 其原理一般是在 Fe(III) 存在下, 硫化物与 N,N -二甲基对苯二胺于酸性介质中生成亚甲基蓝, 亚甲基蓝可用比色法测定, 从而可对硫化物测定。

近年来又发现了一些新试剂, 如 H_2S 与环辛 1,5-二烯-1,1,5,5,5-六氟正戊烷-2,4-二酮铜 $[\text{Cu}(\text{hfac})(\text{COD})]$ 反应生成 1,1,1,5,5,5-六氟正戊烷-2,4-二酮 (Hhfac) 时, 在 268 nm 处有很强的紫外吸收^[9], 从而可对 H_2S 测定。典型的分光光度法灵敏度低^[9], 在一些分析方法中, 由于没有稳定的硫化物标准而使测定变得比较困难。

1.2 摇荧光法

荧光法一般具有较高的灵敏度、准确度和精密性, 以及较低的检出限, 在硫化物的测定中也有应用。Bramanti 等^[5]发展了一种用对羟基汞安息酸盐 (PHMB) 作为探针, 用于硫化物 (H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$) 测定的液相色谱-原子荧光光谱法联用技术。基于硫化物能与对羟基汞安息酸盐 (PHMB, 分子式为 $\text{HO}-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$) 生成稳定的 PHMB 络合物的原理, 用液相色谱法分离后采用荧光检测。

Jin 等^[10]发展了一种带编结反应器的流动注射-原子荧光用于间接测定水样中硫化物的联用技术。基于 S^{2-} 与 Hg^{2+} 在 pH 值为 2.0 的盐酸中可以生成 HgS 沉淀的原理, HgS 沉淀可以吸附在编结反应器内壁, 从而消除对测定的影响。剩余的 Hg^{2+} 浓度可用原子荧光法测定, 从而求得 S^{2-} 含量。该法的检测限可达 1.6×10^{-9} mol/L, 具有很高的灵敏度, 可用于天然水和污水中硫化物的测定。

Yang 等^[11]发展了一种基于荧光素亲核性的色谱和荧光化学敏感器 (chemodosimeter) 用于硫化物检测的新方法。由于 2,4-二硝基苯磺酰-荧光素是一种弱的荧光化合物, 在丙酮中与 S^{2-} 混合时, 其 2,4-二硝基苯磺酰基可以有效去除, 去除过程中释放出较强的荧光信号, 从而引起反应溶液

荧光和吸收的急剧增加。荧光增量与 S^{2-} 在 5.0×10^{-8} mol/L ~ 1.0×10^{-6} mol/L 范围内呈线性关系, 检测限可达 4.3×10^{-9} mol/L。

1.3 摇电致化学发光法

电致化学发光法 (ECL) 是近年来发展较快的一种新型分析方法, 具有灵敏度高、重现性好、可连续检测、检测速度快和装置简单等特点, 可用于临床、农业、环境监测等领域。Huang 等^[12]将碳纳米管 (CNTs) 固定在电极表面, 在 CNTs 修饰电极表面可以电致产生过氧化物离子, 过氧化物离子可与硫化物反应, 同时伴随着微弱的电致化学发光 (ECL) 发射, 这种微弱的电致化学发光信号可被玫瑰精 B 的氧化产物增强。该方法具有很高的灵敏度和选择性, 检测限可达 2.0×10^{-10} mol/L, 已成功应用于环境水样中硫化物的检测。

1.4 摇电感耦合等离子体-原子发射光谱

电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 具有多元素同时分析、分析速度快、检出限低、准确度高等优点, 被广泛应用于质量控制中的元素分析与超微量元素检测, 尤其是环保领域的水质监测, 也可用于硫化物检测^[13-14]。ICP-AES 可以测定硫元素, 而 H_2S 可以增强元素硫的发射信号, H_2S 可用硫化物与盐酸反应获得。硫化物浓度可用公式 (1) 计算:

$$I_{\text{sulfide}} = I_{\text{with acid}} - I_{\text{without acid}} = I_{\text{sulfate + sulfide}} - I_{\text{sulfate}} \quad (1)$$

1.5 摇原子吸收法

原子吸收法具有测定元素多、速度快和费用低等优点, 获得了广泛应用。Afkhani 等^[15]报道了一种间接测定硫化物的冷原子吸收光谱法, 基于硫化物对汞测定的干扰, 汞在 253.7 nm 处的吸收与硫化物在 3.1×10^{-7} mol/L ~ 1.0×10^{-5} mol/L 范围内呈线性关系, 检测限为 2.2×10^{-7} mol/L, 气相分离后可用于人血液中硫化物的测定。

1.6 摇流动注射法

流动注射是 20 世纪 70 年代中期产生并迅速发展起来的一种溶液自动在线处理及测定的现代分析技术。目前报道的广泛应用于硫化物测定的流动注射技术包括单通道流动注射分析^[20]和多注射器流动注射分析^[19], 其原理一般是利用亚甲基蓝反应^[22], 即采用 N,N -二甲基对苯二胺 (DMPD)、 N,N -二乙基对苯二胺 (DEPD) 和对苯二胺 (PPD) 与硫化物在 Fe(III) 存在下, 于酸性介

质中发生反应生成亚甲基蓝(见图 1),从而间接测定硫化物。该法的检测限在 5.9×10^{-7} mol/L ~ 1.6×10^{-6} mol/L 之间,但碘离子会使分析信号降低,氟化物会干扰测定。另外基于亚甲基蓝反应, Ferrer 等^[19]发展的多注射器流动注射法检测限可以降低至 1.4×10^{-7} mol/L,具有试剂用量少、微型化和选择性较高等优点。多注射器流动注射法联合化学发光法也可用于硫化物的测定。Maya 等^[21]改进了一种基于化学发光的自动化多注射器流动注射法,检测限达 9.4×10^{-8} mol/L,可用于自来水、废水和渗滤液中硫化物的测定。Ferrer 等^[20]综述了多种流动注射法用于硫化物测定的优缺点,包括流动注射分析、连续流动注射分析和多注射器流动注射分析,以及使用的检测器,包括分光光度法、电化学法和化学发光法。

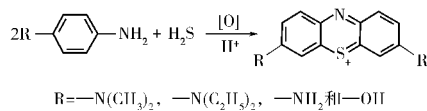


图 1 亚甲基蓝反应示意^[22]

Fig. 1 Scheme of reaction of methylene blue^[22]

2 摇色谱法

气相色谱、液相色谱和离子色谱等 3 种方法用于硫化物的检测均有报道^[16-18]。Cheng 等^[16]发展了一种可用于硫化物检测的离子色谱法,采用银电极作为检测器,检测限可达 3.1×10^{-8} mol/L。利用液相色谱-质谱(LC-MS)联用技术^[17],不通过预富集步骤,就可测定纳摩尔浓度的亚甲基蓝,再利用亚甲基蓝反应测定纳摩尔浓度的硫化物。

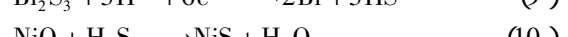
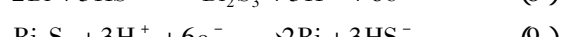
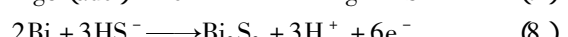
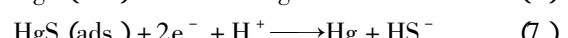
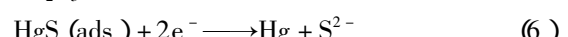
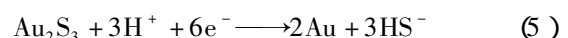
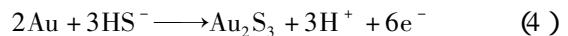
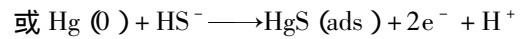
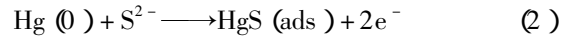
3 摇电化学法

电化学方法因快速、价廉、灵敏度高、操作简单、可发展成微型化的传感器等优点而具有广阔的应用前景。近年来,用于硫化物测定的电化学方法很多,包括阴极溶出伏安法^[23-24]、电催化氧化^[25-34]、硫化物与 As(III)反应后测定 As(III)的间接测定方法^[35],以及抑制型生物传感器^[7]等。

3.1 摇阴极溶出伏安法

阴极溶出伏安法利用在正电位下电极本身溶解,产生金属离子,该金属离子与被测溶液中的待测阴离子形成溶解度很小的盐,沉积在电极表面,

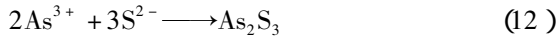
使电位向负的方向变化,当达到该金属离子还原电位时,产生一阴极还原电流,根据还原峰电流大小可直接计算出溶液中待测阴离子浓度。已经报道可用于硫化物测定的电极有汞电极^[23]、金汞齐电极^[24]、铋膜电极^[24]和镍电极等。硫化物在电极表面可以发生如下反应:



阴极溶出伏安法用于硫化物的测定一般灵敏度不高。在金汞齐电极^[24]上采用循环伏安法测定硫化物的检测限为 1.0×10^{-6} mol/L,若采用方波伏安法则可降至 1.0×10^{-7} mol/L,对于铋膜电极,采用循环伏安法和方波伏安法检测限分别为 1.5×10^{-5} mol/L 和 2.0×10^{-6} mol/L。采用汞膜电极^[23]作为工作电极,灵敏度会大大提高,对于 1 mL 和 5 mL 预富集溶液的检测限分别达 5.0×10^{-8} mol/L 和 1.6×10^{-8} mol/L。

3.2 摇阳极溶出伏安法

硫化物的阳极溶出伏安法一般采用间接测定^[35-36]。由于许多金属离子可以用阳极溶出伏安法测定,并且这些金属离子可与硫化物反应生成络合物或沉淀,从而可通过反应后测定溶液中残余的金属离子来测定硫化物。如 As(III)^[35]与硫化物可以生成稳定的 As_2S_3 络合物[见公式(12)],聚丙烯酰胺稳定的金纳米粒子修饰印刷电极对 As(III)具有很高的灵敏度,因而反应后可利用该电极测定溶液中残余的 As(III),并以此计算溶液中硫化物浓度。该方法可消除 Cu、Cd、Fe、Zn、Mn、Ni 等金属离子的干扰,检测限为 4.0×10^{-8} mol/L,可用于酸雨和热泉水中硫化物的检测。利用玻碳电极^[36]对 Ag(I)的灵敏响应,也可用于硫化物的检测,其原理是硫化物与 Ag(I)反应后测定溶液中残余的 Ag(I)[见公式(13)],方法的检测限可达 5.0×10^{-10} mol/L。



3.3 电催化氧化法

电催化氧化法一般指在电极表面修饰一些特殊的材料,利用这些材料的催化性能,硫化物可以在电极上很容易被氧化,从而产生电化学信号,利用这种电化学信号就可以测定硫化物浓度。如金纳米粒子修饰玻碳电极^[27]、二茂铁羧酸酯修饰电极^[25]、玻碳^[29]或硼掺杂金刚石电极^[29,31]、镍粉修饰玻碳电极^[26]、铁氰化物修饰印刷电极^[28]、热解石墨电极^[29]、碳纳米管电极^[29,33]、基于硫化物与 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的传感器^[30]、二茂铁磺酸酯修饰电极^[31]、煤渣/四氰镍酸盐修饰印刷电极^[32]、烷基二茂铁磺酸酯修饰的硼掺杂金刚石电极^[33]和 CuO 阵列纳米线传感器^[34]等,均可用于硫化物的检测。

3.4 生物传感器法

Liu 等^[7]利用层层组装制备了一种辣根过氧化物酶生物传感器,利用硫化物对辣根过氧化酶的抑制作用,可用于硫化物的检测。该传感器具有较高的灵敏度和选择性,检测限达 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

4 结语

环境水样中硫化物的检测方法较多,且在不断更新^[39-40]。色谱法和光谱法需要大型仪器,无法用于原位检测。电化学方法具有许多优点,并且可发展成微型化的传感器,因而具有广阔的应用前景。由于环境水中硫化物的含量很低,并且基质复杂,因而发展高灵敏、高选择性的检测技术对于实现环境水中硫化物的现场实时检测具有重要的意义。近 5 a 来环境水样中硫化物的分析方法研究进展见表 1。

表 1 环境水样中硫化物的分析方法研究进展

Table 1 Research progress on analytical methods of sulfide in environmental water samples

	原理/方法	样品	线性范围	检测限	文献
			$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
光谱法	光纤传感器-多注射器流动注射法	环境水样	$6.3 \times 10^{-7} \sim 6.3 \times 10^{-6}$	9.1×10^{-8}	[3]
	动力学分光光度法	自来水、废水和河水	$6.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-5}$		[8]
	编结反应器-流动注射-原子荧光法 (FIA-KR-HG-AFS)	天然水和废水	$3.1 \times 10^{-9} \sim 7.8 \times 10^{-8}$	1.6×10^{-9}	[10]
	电致超氧离子与硫化物的反应发光法测定	环境水样	$6.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	2.0×10^{-10}	[12]
	蒸气发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱 (VG-ICP-AES)	水样	$1.6 \times 10^{-7} \sim 1.6 \times 10^{-4}$	6.3×10^{-8}	[1]
	电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES)	环境水样	$1.6 \times 10^{-7} \sim 7.8 \times 10^{-4}$	1.6×10^{-7} 1.9×10^{-7}	[13]
	蒸气发生-电感耦合等离子体-四极质谱法 (VG-ICP-QMS)	天然水样	$6.3 \times 10^{-8} \sim 1.6 \times 10^{-5}$	6.3×10^{-8}	[14]
	化学发光-多注射器分析	环境样品	$6.3 \times 10^{-7} \sim 6.3 \times 10^{-5}$	9.4×10^{-8}	[21]
	基于硫化物与 3 种芳香胺的反应	工业废水	$1.6 \times 10^{-6} \sim 9.4 \times 10^{-5}$	5.9×10^{-7} 1.6×10^{-6}	[22]
	色谱法	离子色谱 (IC)	水溶液	$3.1 \times 10^{-8} \sim 3.1 \times 10^{-3}$	3.1×10^{-8}
亚甲基蓝衍生后液相色谱-质谱联用分析法 (LC-MS)		沉积物孔隙水	$3.1 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-5}$	1.5×10^{-9}	[17]
离子色谱 (IC)		水溶液		4.0×10^{-8}	[18]
电化学方法	抑制型辣根过氧化物酶传感器	废水	$1.0 \times 10^{-7} \sim 3.9 \times 10^{-6}$	5.0×10^{-8}	[7]
	阴极溶出伏安法	海水		1.0×10^{-6}	[24]
	基于二茂铁羧酸酯对硫化物的电催化氧化	河水	$2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-6}	[25]
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 对硫化物的电催化氧化	热泉水	$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	8.9×10^{-9}	[28]
	直接电化学氧化	河水	$5.0 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-5}$	4.9×10^{-6}	[29]
	铁氰化物对硫化物的电催化反应	水溶液		4.0×10^{-8}	[30]
	二茂铁磺酸酯对硫化物的电催化反应	水溶液	$2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	1.4×10^{-6}	[31]
	烷基二茂铁磺酸酯对硫化物的电催化反应	水溶液	$1.4 \times 10^{-5} \sim 0$		[33]

续表

原理/方法	样品	线性范围	检测限	文献
		$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
基于 As(III) 与硫化物形成络合物后溶液残余 As(III) 的电化学测定	酸雨和热泉水	$4.0 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-4}$	4.0×10^{-8}	[35]
硫化物与银离子反应后电化学测定残余的银离子	天然水和自来水		2.0×10^{-10} 5.0×10^{-10}	[36]
计时电位法	废水	$1.6 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-8}	[37]
基于 Cd^{2+} 与 S^{2-} 反应后测定溶液中残余的 Cd^{2+}	环境水样	$1.5 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6}$	1.3×10^{-8}	[38]

[参考文献]

- [1] 摇 COLON M, IGLESIAS M, HIDALGO M, et al. Sulfide and sulfate determination in water samples by means of hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. J. Anal. At. Spectrom., 2008, 23: 416-418.
- [2] 摇 LESLIE M. Medicine-nothing rotten about hydrogen sulfide's medical promise [J]. Science, 2008, 320: 1155-1157.
- [3] 摇 FERRER L, DE ARMAS G, MIRO M, et al. Flow-through optical fiber sensor for automatic sulfide determination in waters by multisyringe flow injection analysis using solid-phase reflectometry [J]. Analyst, 2005, 130: 644-651.
- [4] 摇 COLON M, TODOLI J L, HIDALGO M, et al. Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy [J]. Anal. Chim. Acta, 2008, 609: 160-168.
- [5] 摇 BRAMANTI E, DULIVO L, LOMONTE C, et al. Determination of hydrogen sulfide and volatile thiols in air samples by mercury probe derivatization coupled with liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal. Chim. Acta, 2006, 579: 38-46.
- [6] 摇 LAWRENCE N S, DEO R P, WANG J. Electrochemical determination of hydrogen sulfide at carbon nanotube modified electrodes [J]. Anal. Chim. Acta, 2004, 517: 131-137.
- [7] 摇 LIU L J, CHEN Z C, YANG S M, et al. A novel inhibition biosensor constructed by layer-by-layer technique based on biospecific affinity for the determination of sulfide [J]. Sens. Actuators B, 2008, 129: 218-224.
- [8] 摇 ENSAFI A A, KHAYAMIAN T, TABARAKI R. Simultaneous kinetic determination of thiocyanate and sulfide using eigenvalue ranking and correlation ranking in principal component-wavelet neural network [J]. Talanta, 2007, 71: 2021-2028.
- [9] 摇 DAVIDSON J M, PIKRAMENOU Z, PONCE A, et al. Measurement of parts per million level gaseous concentration of hydrogen sulfide by ultraviolet spectroscopy using 1,1,1,5,5,5-hexa-fluoropentane-2,4-dione as a derivative by reaction of Cu(hfac)(1,5-cyclooctadiene) [J]. Anal. Chem., 2009, 81: 3669-3675.
- [10] 摇 JIN Y, WU H, TIAN Y, et al. Indirect determination of sulfide at ultratrace levels in natural waters by flow injection on-line sorption in a knotted reactor coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal. Chem., 2007, 79: 7176-7181.
- [11] 摇 YANG X F, WANG L P, XU H M, et al. A fluorescein-based fluorogenic and chromogenic chemodosimeter for the sensitive detection of sulfide anion in aqueous solution [J]. Anal. Chim. Acta, 2009, 631: 91-95.
- [12] 摇 HUANG R F, ZHENG X W, QU Y J. Highly selective electro-generated chemiluminescence (ECL) for sulfide ion determination at multi-wall carbon nanotubes-modified graphite electrode [J]. Anal. Chim. Acta, 2007, 582: 267-274.
- [13] 摇 COLON M, TODOLI J L, HIDALGO M, et al. Development of novel and sensitive methods for the determination of sulfide in aqueous samples by hydrogen sulfide generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy [J]. Anal. Chim. Acta, 2008, 609: 160-168.
- [14] 摇 COLON M, IGLESIAS M, HIDALGO M. Development of a new method for sulfide determination by vapor generator-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochim. Acta B, 2007, 62: 470-475.
- [15] 摇 AFKHAM I, KHALAFI L. Indirect determination of sulfide by cold vapor atomic absorption spectrometry [J]. Microchim. Acta, 2005, 150: 43-46.
- [16] 摇 CHENG J, JANDIK P, AVDALOVIC N. Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography [J]. Anal. Chim. Acta, 2005, 536: 267-274.
- [17] 摇 SMALL J M, HINTELMANN H. Methylene blue derivatization then LC-MS analysis for measurement of trace levels of sulfide in aquatic samples [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 387: 2881-2886.
- [18] 摇 OHIRA S I, TODA K. Ion chromatographic measurement of sulfide, methanethiolate, sulfite and sulfate in aqueous and air samples [J]. J. Chromatogr. A, 2006, 1121: 280-284.
- [19] 摇 FERRER L, ESTELA J M, CERDA V. A smart multisyringe flow injection system for analysis of sample batches with high variability in sulfide concentration [J]. Anal. Chim. Acta, 2006, 573

- 574 391 - 398.

- [20]]摇 FERRER L ,DE ARMAS G ,MIRO M ,et al. A multisyringe flow injection method for the automated determination of sulfide in waters using a miniaturised optical fiber spectrophotometer [J]. *Talanta* 2004 ,64 :1119 - 1126.
- [21]]摇 MAYA F ,ESTELA J M ,CERDA V. Improving the chemiluminescence-based determination of sulphide in complex environmental samples by using a new , automated multi-syringe flow injection analysis system coupled to a gas diffusion unit [J]. *Anal. Chim. Acta* 2007 ,601 :87 - 94.
- [22]]摇 SANTOS J C C ,SANTOS E B G N ,KORN M. A comparison of flow injection methods for sulfide determination based on phenothiazine dyes produced from diverse aromatic amines [J]. *Microchem. J.* 2008 ,90 :1 - 7.
- [23]]摇 MANOVA A ,STRELEC M ,CACHO F ,et al. Determination of dissolved sulphides in waste water samples by flow-through stripping chronopotentiometry with a macroporous mercury-film electrode [J]. *Anal. Chim. Acta* 2007 ,588 :16 - 19.
- [24]]摇 WAITE T J ,KRAIYA C ,TROUWBORST R E ,et al. An investigation into the suitability of bismuth as an alternative to gold-amalgam as a working electrode for the in situ determination of chemical redox species in the natural environment [J]. *Electroanal.* 2006 ,18 :1167 - 1172.
- [25]]摇 LAWRENCE N S. Amperometric detection of sulfide : An electrocatalytic reaction with ferrocene carboxylate [J]. *Electroanal.* 2006 ,18 :1658 - 1663.
- [26]]摇 SALIMI A ,ROUSHANI M ,HALLAJ R. Micromolar determination of sulfur oxoanions and sulfide at a renewable sol-gel carbon ceramic electrode modified with nickel powder [J]. *Electrochim. Acta* 2006 ,51 :1952 - 1959.
- [27]]摇 YANG B ,WANG S Q ,TIAN S B ,et al. Determination of hydrogen sulfide in gasoline by Au nanoclusters modified glassy carbon electrode [J]. *Electrochem. Commun.* ,2009 ,11 :1230 - 1233.
- [28]]摇 TSAI D M ,KUMAR A S ,ZEN J M. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis [J]. *Anal. Chim. Acta* 2006 ,556 :145 - 150.
- [29]]摇 LAWRENCE J ,ROBINSON K L ,LAWRENCE N S ,et al. Electrochemical determination of sulfide at various carbon substrates : A comparative study [J]. *Anal. Sci.* ,2007 ,23 :673 - 676.
- [30]]摇 SPILKER B ,RANDHAHN J ,GRABOW H ,et al. New electrochemical sensor for the detection of hydrogen sulfide and other redox active species [J]. *J. Electroanal. Chem.* ,2008 ,612 :121 - 130.
- [31]]摇 LAWRENCE N S ,TUSTIN G J ,FAULKNER M ,et al. Ferrocene sulfonates as electrocatalysts for sulfide detection [J]. *Electrochim. Acta* 2006 ,52 :499 - 503.
- [32]]摇 ZEN J M ,CHANG J L ,CHEN P Y ,et al. Flow injection analysis of sulfide using a cinder/tetracyano nickelate modified screen-printed electrode [J]. *Electroanal.* 2005 ,17 :739 - 743.
- [33]]摇 BANKS C E ,YASHINA A S ,TUSTIN G J ,et al. Exploring alkylated ferrocene sulfonates as electrocatalysts for sulfide detection [J]. *Electroanal.* 2007 ,19 :2518 - 2522.
- [34]]摇 CHEN J J ,WANG K ,HARTMAN L ,et al. H₂S detection by vertically aligned CuO nanowire array sensors [J]. *J. Phys. Chem. C* 2008 ,112 :16017 - 16021.
- [35]]摇 SONG Y S ,MUTHURAMAN G ,ZEN J M. Trace analysis of hydrogen sulfide by monitoring As (III) at a poly (L-lactide) stabilized gold nanoparticles modified electrode [J]. *Electrochem. Commun.* 2006 ,8 :1369 - 1374.
- [36]]摇 TITOVA T V ,BORISOVA N S ,ZAKHARCHUK N F. Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration [J]. *Anal. Chim. Acta* 2009 ,653 :154 - 160.
- [37]]摇 MANOVA A ,STRELEC M ,CACHO F ,et al. Determination of dissolved sulphides in waste water samples by flow-through stripping chronopotentiometry with a macroporous mercury-film electrode [J]. *Anal. Chim. Acta* 2007 ,588 :16 - 19.
- [38]]摇 HUANG D Q ,XU B L ,LUO J ,et al. Indirect determination of sulfide ions in water samples at trace level by anodic stripping voltammetry using mercury film electrode [J]. *Anal. Methods* , 2010 ,2 :154 - 158.
- [39]]摇 ZHOU T ,WANG N ,LI C H ,et al. Sulfide sensor based on room-temperature phosphorescence of PbO/SiO₂ nanocomposite [J]. *Anal. Chem.* 2010 ,82 :1705 - 1711.
- [40]]摇 CMELIK J ,MACHAT J ,OTRUBA V ,et al. Contribution to vapor generation-inductively coupled plasma spectrometric techniques for determination of sulfide in water samples [J]. *Talanta* 2010 ,80 :1777 - 1781.

· 简讯 ·

海洋生物研究佐证气候变化

人民网消息摇海洋状态国际项目日前发表了一份研究报告 ,再次为联合国气候变暖研究提供了论据。25 名科学家们经过为期 3 天的讨论认为 ,不远的将来海洋生物将面临着大面积灭绝的危险。

全球气温升高、海水酸化以及过度捕捞这 3 个原因会导致海洋中大型动物的食物减少 ,意味着生物将会因缺乏食物而大面积死亡。目前 ,全世界 20% 的蛋白质是从鱼类中获得。如果它们因缺乏食物而死 ,那许多欠发达国家的人口将会面临着前所未有的大面积饥荒。科学家们希望可以立刻采取有效的措施 ,例如减少捕鱼作业 ,转向可持续能源等。但要解决此类问题并不容易 ,政治上存在着一定的阻碍。

摘自 www. jshb. gov. cn 摇 2011 - 06 - 29